

533, 984

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/041531 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B32B 7/12, 27/32

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012210

(22) Internationales Anmeldedatum:
3. November 2003 (03.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 51 333.3 5. November 2002 (05.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): TICONA GMBH [DE/DE]; Professor-Staudinger-
Strasse, 65451 Kelsterbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZIEGLER, Ursula
[DE/DE]; Henry-Moisandstrasse 40, 55130 Mainz (DE).
KURZ, Klaus [DE/DE]; Rudolf-Breitscheid-Strasse
2a, 65451 Kelsterbach (DE). REIL, Frank [DE/DE];
Friedrich-Ebert-Strasse 74, 64342 Seeheim-Jugenheim
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPOSITE BODY MADE FROM POLYACETAL, BONDING AGENT AND POLYOLEFIN, METHOD FOR PRO-
DUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERBUNDKÖRPER AUS POLYACETAL, HAFTVERMITTLER UND POLYOLEFIN VERFAHREN ZU
DESSEN HERSTELUNG UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract: Composite bodies are disclosed, comprising at least one polyacetal moulded piece and at least one polyolefin moulded piece, connected on one of the surfaces thereof by means of a bonding agent layer, essentially made from a copolymer or a mixture thereof, derived from at least one alpha-olefin and at least one ethylenically-unsaturated carboxylic acid derivative, whereby the molar ratio of alpha-olefin to ethylenically-unsaturated carboxylic acid derivative is selected such that composites with a bonding strength of at least 0.2 N/m² (measured by the tensile test at 23°C) are formed. Said composite bodies particularly find application for the production of components which come into contact with fuels.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden Verbundkörper umfassend mindestens ein Polyacetal-Formteil und mindestens ein Polyolefin-Formteil, die an mindestens einer ihrer Oberflächen mit einer haftvermittelnden Schicht verbunden sind, die im wesentlichen aus einem Copolymeren oder einem Gemisch davon besteht, das sich ableitet von mindestens einem alpha-Olefin und mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder mindestens einem ethylenisch ungesättigten Carbonsäurederivat, wobei das molare Verhältnis von alpha-Olefin zu ethylenisch ungesättigter Carbonsäure und/oder zu ethylenisch ungesättigtem Carbonsäurederivat so gewählt wird, dass sich Verbunde mit einer Haftfestigkeit (gemessen im Zugversuch bei 23°C) von mindestens 0,2 N/m² ausbilden. Die beschriebenen Verbundkörper lassen sich insbesondere zur Herstellung von Bauteilen einsetzen, die mit Kraftstoffen in Berührung kommen.

WO 2004/041531 A1

Beschreibung

Verbundkörper aus Polyacetal, Haftvermittler und Polyolefin, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft einen Verbundkörper aus Polyacetal und Polyolefin, der mit einem ausgewählten Haftvermittler verbunden wurde.

Der technische Werkstoff Polyacetal, d.h. typischerweise Polyoxy-methylenhomo- oder -copolymer (nachstehend auch „POM“ genannt), hat ausgezeichnete mechanische Eigenschaften und ist darüber hinaus im allgemeinen auch widerstandsfähig gegen übliche Lösemittel und Kraftstoffe.

Aufgrund der guten Festigkeit und Härte verbunden mit einer ausgezeichneten Rückstellelastizität finden Formteile aus Polyacetal in allen Bereichen des täglichen Lebens sehr häufig Anwendung für Schnappverbindungen, insbesondere Clips.

Die ausgezeichneten Gleit-Reib-Eigenschaften begründen den Einsatz von POM für viele bewegliche Teile wie Getriebeteile, Umlenkrollen, Zahnräder oder Verstellhebel.

Aufgrund der sehr guten mechanischen Beständigkeit und Resistenz gegen Chemikalien werden auch vielfältige Gehäuse und Tastaturen aus POM hergestellt.

Formteile aus POM werden daher auch sehr häufig im Automobilbau eingesetzt. Die Kombination von ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften mit der hohen Kraftstoffbeständigkeit prädestiniert das Material im gesamten Kraftstoffbereich, z.B. für Benzinpumpen oder Tankgeber.

Polyolefine, wie Polyethylen oder Polypropylen, auf der anderen Seite werden aufgrund ihrer hohen Zähigkeit und ihres günstigen Preises häufig für große Teile und für schützende Behälter und Verpackungen eingesetzt.

So findet beispielsweise Polyethylen im Automobilbau als Material für Kraftstoff-Tanks Verwendung. Im Verpackungssektor werden Polyethylen und Polypropylen z.B. als verschweißbare Folienmaterialien oder als Material für Flaschen oder andere Behälter eingesetzt.

Im Vergleich zu Polyacetal weisen Polyolefine, wie Polyethylen oder Polypropylen, jedoch deutlich schlechtere mechanische Eigenschaften, wie Festigkeit, Härte und insbesondere Rückstellelastizität auf.

Polyolefine haben zudem den Nachteil einer hohen Quellung und einer hohen Permeationsrate für unpolare Lösungsmittel, wie z.B. für Kohlenwasserstoffe, und insbesondere Kraftstoffe im Automobilsektor. Polyethylen wird daher für den Einsatz im Tankbereich zum Teil aufwendig fluoriert, um die Permeabilität für Kohlenwasserstoffe zu verringern.

Es wäre daher wünschenswert, die besonderen Eigenschaften von Polyacetal und Polyolefinen zu kombinieren. In einem Verbundkörper könnte das Polyacetal die mechanischen Funktionen von z.B. Schnappverbindungen, Getriebeteilen, Umlenkrollen, Zahnrädern oder Verstellhebeln übernehmen, während das zähe und kostengünstigere Polyolefin, insbesondere Polyethylen, für großvolumige Teile eingesetzt werden könnte.

Aufgrund der besonderen Kraftstoffbeständigkeit von Polyacetalen sind hier auch insbesondere Bauteile, die in der Anwendung im Kontakt mit Kraftstoffen stehen, zu nennen.

Im Zuge der schärfer werdenden Verdampfungsemissionsanforderungen in einigen Staaten der USA (z.B. Kalifornien, New York, Vermont) an das Fahrzeug-Kraftstoffsystem (Low Emission Vehicle LEV II) sowie p-ZEV (partial Zero Emission Vehicle) müssen viele Baugruppen im Kraftstoffsystem auf permeationsdichtere

Kunststoffe umgestellt werden. Gerade die Verbindungs- und Dichtungstechniken an Kunststoff-Kraftstofftank und Kraftstoffleitungen müssen im Hinblick auf die Reduktion der Verdampfungsemissionen neu gestaltet werden. Neben der Reduktion der notwendigen Öffnungen am Tank sind die noch vorhandenen Öffnungen so zu gestalten, dass sie absolut dicht sind. Mit der erfindungsgemässen Lösung lassen sich z.B. der POM-Flansch zur Aufnahme der Kraftstoff-Fördereinheit und geblasene PE-Tankkörper permeationsdicht verbinden.

Wichtig bei diesen Anwendungen ist daher eine ausreichende Haftung zwischen dem Polyacetal-Bauteil und dem Polyolefin-Bauteil. Eine Forderung, die sich aufgrund der bekannten Unverträglichkeit dieser beiden Polymertypen bislang als nicht umsetzbar herausgestellt hat.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von Verbunden besteht in der Coextrusion von Polyolefinen mit anderen polarerer Kunststoffen, die eine bessere chemische Beständigkeit gegen die erwähnten unpolaren Lösungsmittel oder Kraftstoffe aufweisen. Nach diesem Verfahren können z.B. Folien gezogen werden oder mehrschichtige Behälter im Coextrusionsblas-formen hergestellt werden. Dazu werden Haftvermittler benötigt, die einen adhäsiven Verbund zwischen Polyolefin und diesem polarerer Kunststoff ermöglichen. Solche Kombinationen mit Polyolefinen sind bislang aber nur mit ausgewählten Polymeren, wie Polyamiden, Polyestern oder Polyvinylalkohol, bekannt. Verbunde von Polyacetalen und Polyolefinen mit einer ausreichenden Haftung sind bislang nicht beschrieben worden.

Bei den vorbekannten Verbunden von Polyolefinen mit Polyamiden, Polyestern oder Polyvinylalkohol werden als Haftvermittler mit Säuren oder Säureanhydriden gepropfte Polyolefine eingesetzt, die über die Säurefunktion mit dem polaren Kunststoff reagieren, eine chemische Verknüpfung bilden und so einen adhäsiven Verbund ermöglichen. Beispiele für derartige Verbunde sind aus den EP-A-463,841, US-A-5,115,033, EP-A-323,650 und DE-A-2,744,528 bekannt.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Verbundkörper aus Polyolefin und Polyacetal mit einer

ausreichenden chemischen Haftung zwischen den beiden Materialien zu schaffen, bei denen die besonderen Vorteile der beiden Materialien kombiniert werden.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verbundkörpers aus Polyacetal und Polyolefin.

Überraschend wurde gefunden, dass ausgewählte Haftvermittler sowohl mit Polyacetal als auch mit Polyolefinen einen adhäsiven Verbund eingehen und daher die Herstellung von Verbunden aus diesen Materialien ermöglichen.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher einen Verbundkörper umfassend mindestens ein Polyacetal-Formteil und mindestens ein Polyolefin-Formteil, die an mindestens einer ihrer Oberflächen mit einer haftvermittelnden Schicht verbunden sind, die im wesentlichen aus einem Copolymeren oder einem Gemisch davon besteht, das sich ableitet von mindestens einem alpha-Olefin und mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder mindestens einem ethylenisch ungesättigten Carbonsäurederivat, wobei das molare Verhältnis von alpha-Olefin zu ethylenisch ungesättigter Carbonsäure und/oder zu ethylenisch ungesättigtem Carbonsäurederivat so gewählt wird, dass sich Verbunde mit einer Haftfestigkeit (gemessen im Zugversuch bei 23°C wie nachstehend beschrieben) von mindestens 0,2 N/mm², vorzugsweise mindestens 0,5 N/mm² ausbilden.

In den erfindungsgemäßen Verbundkörpern kommen Formteile aus Polyacetalen zum Einsatz. Dabei handelt es sich üblicherweise um Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisate.

Bei den Polyoxymethylenen (nachstehend auch „POM“ genannt), wie sie beispielsweise in der DE-A 29 47 490 beschrieben sind, handelt es sich im Allgemeinen um unverzweigte lineare Polymere, die in der Regel mindestens 80 %, vorzugsweise mindestens 90 %, Oxymethyleneinheiten (-O-CH₂-) enthalten. Der Begriff Polyoxymethylene umfasst dabei sowohl Homopolymere des Formaldehyds oder seiner cyclischen Oligomeren, wie Trioxan oder Tetroxan als auch entsprechende Copolymere.

Homopolymere des Formaldehyds oder Trioxans sind solche Polymere, deren Hydroxylendgruppen in bekannter Weise chemisch gegen Abbau stabilisiert sind, z. B. durch Veresterung oder durch Veretherung.

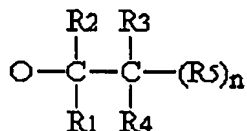
Copolymere sind Polymere aus Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren, insbesondere Trioxan, und cyclischen Ethern, cyclischen Acetalen und/oder linearen Polyacetalen.

Derartige POM-Homo- oder Copolymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben.

Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wieder-kehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{-O}-$ in der Polymerhauptkette auf.

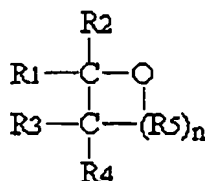
Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

In den erfindungsgemäßen Verbundkörpern werden POM-Copolymere bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten $-\text{O-CH}_2-$ noch bis zu 50, vorzugsweise von 0,1 bis 20 und insbesondere 0,5 bis 10 Mol-% an wiederkehrenden Einheiten



enthalten, wobei R^1 bis R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R^5 eine $-\text{CH}_2-$, $-\text{O-CH}_2-$, eine C_1 - bis C_4 -Alkyl- oder C_1 - bis C_4 -4-Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat.

Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymeren eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel

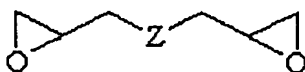


wobei R^1 bis R^5 und n die obengenannte Bedeutung haben.

Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether sowie lineare Oligo- oder Polyformale, wie Polydioxolan oder Polydioxepan, als Comonomere genannt.

Besonders vorteilhaft werden Copolymere aus 99,5 - 95 Mol-% Trioxan und 0,5 bis 5 mol-% eines der vorgenannten Comonomere eingesetzt.

Als Polyoxymethylene ebenfalls geeignet sind Oxymethylenterpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether und mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise einer bifunktionellen Verbindung der Formel



wobei Z eine chemische Bindung, $-\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{R}^6-\text{O}-$ ($\text{R}^6 = \text{C}_2$ - bis C_8 -Alkylen oder C_2 - bis C_8 -Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1, sowie Diether aus 2 Mol Glycidylverbindung und 1 Mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen, wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen POM-Homo- und Copolymerisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben.

Die bevorzugt eingesetzten POM-Copolymere haben Schmelzpunkte von mindestens 150°C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) M_w im Bereich von 5.000 bis 200.000, vorzugsweise von 7.000 bis 150.000.

Endgruppenstabilisierte POM-Polymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt eingesetzt.

Die eingesetzten POM-Polymere haben im allgemeinen einen Schmelzindex (MVR Wert 190/2,16) von 0,5 bis 75 cm³/10 min (ISO 1133).

Neben diesen Bestandteilen können die Polyacetal-Formmassen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundkörper noch weitere an sich bekannte Zusatzstoffe enthalten.

Beispiele dafür sind Verarbeitungshilfen, wie Antioxidantien, Säurefänger, Formaldehydfänger, UV-Stabilisatoren, Haftvermittler, Gleitmittel, Nukleierungsmittel oder Entformungsmittel; Füllstoffe, wie Glaskugeln, Calciumcarbonat, Talkum, Wollastonit oder Siliciumdioxid; Verstärkungs-materialien, wie Carbonfasern, Aramidfasern oder Glasfasern; Antistatika oder Zusätze, die der Formmasse eine gewünschte Eigenschaft verleihen, wie Farbstoffe und/oder Pigmente und/oder Schlagzähmodifizierungsmittel und/oder elektrische Leitfähigkeit vermittelnde Zusätze, z.B. Ruß oder Metallpartikel, sowie Mischungen dieser Zusätze, ohne jedoch den

Umfang auf die genannten Beispiele zu beschränken.

Der Anteil dieser Zusatzstoffe in den Polyacetal-Formmassen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundkörper beträgt üblicherweise bis zu 30 Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

In den erfindungsgemäßen Verbundkörpern kommen Formteile aus Poly-olefinen zum Einsatz. Dabei handelt es sich üblicherweise um Homo- oder -copolymerisate, die sich von alpha-Olefinen oder von deren Gemischen ableiten, wobei als Cokomponenten auch mono-, bi- oder höhercyclische Olefine eingesetzt werden können.

Beispiele für alpha-Olefine sind But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Oct-1-en, Prop-1-en und insbesondere Ethylen.

Beispiele für cyclische Olefine sind Cyclohexen oder Norbornen.

Typische Beispiele für Polyolefine sind Polypropylen oder Polyethylen oder Copolymere des Propylens und/oder des Ethylens mit geringen Anteilen, beispielsweise bis zu 5 Mol.%, an höheren alpha-Olefinen, wie den oben genannten Monomeren.

Bevorzugt werden Polypropylen und ganz besonders bevorzugt Polyethylen eingesetzt. Unter Polyethylen sind im Rahmen dieser Beschreibung alle bekannten Typen des Polyethylens zu verstehen, also Hochdruck- und Niederdruck-Polyethylen, die auf beliebige Weise und unter Einsatz beliebiger Katalysatoren hergestellt sein können.

Typische Molekulargewichte der in den erfindungsgemäßen Verbundkörpern eingesetzten Polyolefine bewegen sich im Bereich bis zu $1 \cdot 10^6$ g/mol (gemessen viskosimetrisch). Die Methode zur viskosimetrischen Bestimmung des Molekulargewichtes ist zum Beispiel in CZ - Chemische Technik 4 (1974), 129 beschrieben.

Die Polyolefin-Formmassen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundstoffe können übliche Hilfs-, Zusatz-, Füll- und Verstärkungsmittel enthalten, welche die Verarbeitung bzw. Weiterverarbeitung erleichtert und/oder welche dem Weiterverarbeitungsprodukt gewünschte Eigenschaften verleihen.

Beispiele für Zusatzstoffe sind Füllstoffe und/oder insbesondere Verstärkungsstoffe, wie Farbstoffe oder organische oder anorganische Pigmente, beispielsweise Azo- und Diazopigmente, Metallkomplexpigmente, Titandioxid, Eisenoxid, Chromoxid, Ultramarin Pigmente, Aluminiumsilikat-Pigmente oder Ruß; Antistatika, wie Ruß; Verstärkungsmittel, wie Fasern aus unterschiedlichsten Materialien, wie Glas, Kohlenstoff oder Metall; oder mineralische Füllstoffe, wie Calciumcarbonat, Kaolin, Tone, Titandioxid, Aluminium-Trihydrat, Wollastonit, Talkum, Pyrophyllit, Quarz, Silikate, Bariumsulfat, Antimonoxid, Glimmer, Calciumsulfat, Magnesiumhydroxid oder Feldspat; synthetische Füllstoffe, wie Ruß, synthetische Silikate, feste und hohle Microspheres, auf Glas basierende Additive, metallische Additive, wie Aluminium-, Eisen- oder Silberpulver, oder magnetische Additive.

Beispiele für weitere Zusatzstoffe sind Antioxidantien, sowie Verarbeitungshilfsmittel, wie Entformungsmittel, Gleitmittel oder Haftmittel.

Der Anteil dieser Zusatzstoffe in den Polyolefin-Formmassen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundkörper beträgt üblicherweise bis zu 30 Gew.%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung.

Die Polymeren und Copolymeren, welche die haftvermittelnde Schicht aufbauen, sind an sich bekannt und für andere Polymerkombinationen bereits beschrieben worden.

Bei den haftvermittelnden Polymeren handelt es sich um Copolymere, die sich ableiten von mindestens einem alpha-Olefin und mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder mindestens einem ethylenisch ungesättigten Carbonsäurederivat.

Bei der Auswahl geeigneter Haftvermittler aus der genannten Gruppe der Polyolefincopolymeren ist die Zusammensetzung so zu wählen, dass der Anteil an ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und/oder ethylenisch ungesättigten Carbonsäurederivaten hoch genug ist, um eine Verträglichkeit mit dem POM zu erzielen, andererseits aber auch nicht zu hoch, um eine Verträglichkeit zum Polyolefin zu erzielen. Dabei ist das molare Verhältnis der unpolaren alpha-Olefine zu den polaren ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und/oder zu den polaren ethylenisch ungesättigten Carbonsäurederivaten im Copolymeren so zu wählen, dass das Copolymer sowohl auf der Oberfläche des unpolaren Polyolefinformteils als auch auf der Oberfläche des polaren POM-Formteils haftet. Die Haftung kann, wie nachstehend beschrieben wird, neben der Zusammensetzung des Haftvermittlers auch durch die Art und Weise der Herstellung beeinflusst werden. Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Haftvermittler müssen jedoch ein solches Verhältnis von polaren zu unpolaren Bestandteilen im Molekül aufweisen, dass damit die Herstellung von Verbunden mit einer Haftfestigkeit (gemessen im Zugversuch bei 23°C gemäß dem weiter unten beschriebenen Verfahren) von mindestens 0,2 N/mm² möglich ist.

Wie das molare Verhältnis von polaren zu unpolaren Monomeren im Einzelfall zu wählen ist, kann nicht mit Bestimmtheit vorhergesagt werden, sondern muss im Einzelfall ermittelt werden. Dieses Verhältnis wird durch eine Vielzahl von Parametern bestimmt, wie der Art der das Copolymere aufbauenden Monomeren, der Art der Anordnung der Monomeren im Copolymeren, oder Art der Herstellung des Verbundes.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Haftvermittler sind so auszuwählen, dass diese sowohl zum POM wie auch zum Polyolefin zu einer nach dem unten beschriebenen Verfahren gemessenen Haftfestigkeit im Zugversuch von mindestens 0,2 N/mm² führen.

Zur Erreichung dieser Haftfestigkeit kann das angewandte Verarbeitungsverfahren zur Erzielung des Verbundes mit dem Haftvermittler eine Rolle spielen. Zur

Erzielung einer guten Haftfestigkeit muss bei der Verarbeitung genügend Wärme im Haftvermittler eingebracht werden. Deshalb ist auch die geeignete Reihenfolge bei der Verarbeitung zu beachten. Beim Aufbringen des POM oder des Polyolefins auf den Haftvermittler lassen sich durch den höheren Wärmeinhalt dieser Materialien höhere Haftfestigkeiten erzielen (vergl. Tabellen 1 bis 3). Je nach der Zusammensetzung des Haftvermittlers kann daher die geeignete Reihenfolge bei der Verarbeitung für ein anzustrebendes Ergebnis ausschlaggebend sein.

Die Zusammensetzung der Copolymeren bestimmt zudem die Kristallinität und dadurch die Wärmeformbeständigkeit der Haftvermittler. Dabei sind die Haftvermittler mit einer höheren Schmelztemperatur oder Erweichungs-temperatur nach Vicat, beispielsweise von mehr als 50°C, insbesondere von mehr als 60°C, aufgrund ihrer Temperaturbeständigkeit im jeweiligen Anwendungsgebiet besonders bevorzugt.

Unter dem Begriff "Copolymer" sind im Rahmen dieser Beschreibung sämtliche Polymeren zu verstehen, die sich von mindestens zwei der oben beschriebenen Monomeren ableiten. Dabei kann es sich also beispielsweise um Co-, Ter- oder Quaterpolymere handeln. Die Cokomponente kann dabei gemäß den Polymerisationsparametern statistisch, alternierend oder in Form von Blöcken in das Polymere eingebaut sein oder auf ein Grundgerüst gepropft sein.

Als ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren zum Copolymerisieren mit alpha-Olefinen und/oder zum Modifizieren von Polyolefinen oder Co-polyolefinen lassen sich beliebige Carbonsäuren einsetzen, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisen, über die Copolymerisation bzw. die Modifikation erfolgen kann. Neben Monocarbonsäuren können auch Di- oder Polycarbonsäuren eingesetzt werden.

Es lassen sich beliebige aliphatische oder cycloaliphatische Carbonsäuren einsetzen, sofern diese mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung aufweisen.

Typische Beispiele für ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure oder Maleinsäure.

Als ethylenisch ungesättigte Carbonsäurederivate zum Copolymerisieren mit alpha-Olefinen und/oder zum Modifizieren von Polyolefinen oder Co-polyolefinen lassen sich anstelle von oder zusammen mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren die Derivate der oben beschriebenen ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren einsetzen, beispielsweise deren Ester, Amide oder Anhydride.

Vorzugsweise setzt man die Ester dieser Carbonsäuren ein, insbesondere die Alkylester.

Unter den Begriff „ethylenisch ungesättigtes Carbonsäurederivat“ fallen auch Derivate von gesättigten Carbonsäuren, die im derivatisierten Teil des Moleküls mindestens eine polymerisierbare Doppelbindung aufweisen. Ein Beispiel dafür sind Ester gesättigter Carbonsäuren, die sich von einem ethylenisch ungesättigten Alkohol ableiten. Beispiele dafür sind Vinylacetat oder Vinylbutyrat.

Als Olefine, die zur Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Haftvermittler eingesetzt werden können, lassen sich beliebige alpha-Olefine oder deren Kombinationen verwenden.

Ferner lassen sich auch Polyolefine einsetzen, die mit Cokomponenten modifiziert werden können. Beispiele dafür sind bereits weiter oben bei der Beschreibung der die Formteile bildenden Polyolefine gegeben.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem erfindungsgemäß einzusetzenden Haftvermittler um ein Copolymer abgeleitet von einem alpha-Olefin, insbesondere von Ethylen, sowie von mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder mindestens einem ethylenisch ungesättigten Carbonsäurederivat

Besonders bevorzugte Copolymere dieses Typs sind Ethylen-Copolymere mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester,

Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder deren Kombinationen als Comonomer.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Copolymeren sind Ethylen-Vinylester-Copolymere, insbesondere Ethylen-Vinylacetat-Copolymere.

Ebenfalls bevorzugte Haftvermittler sind von mindestens einem alpha-Olefin und mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder mindestens einem ethylenisch ungesättigten Carbonsäurederivat abgeleitete Copolymere, die mit mindestens einer weiteren ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Carbonsäurederivat copolymerisiert bzw. modifiziert sind.

Zu den Copolymeren dieses Typs zählen insbesondere Ethylen-Vinylester-Copolymere, die mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Maleinsäureanhydrid oder deren Kombinationen modifiziert sind, insbesondere Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, die mit Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester und/oder Maleinsäureanhydrid copolymerisiert bzw. modifiziert sind.

Diese haftvermittelnden Copolymeren können jedes für sich oder auch als Mischung von ein oder mehreren Komponenten eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt erfindungsgemäß eingesetzte haftvermittelnde Polymere werden ausgewählt aus folgenden Gruppen oder deren Kombinationen von einem oder mehreren aus diesen Gruppen:

Ethylen-Vinylacetat-Copolymere; derartige Produkte sind unter der Bezeichnung Levapren® erhältlich (Bayer).

Ethylen-Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Terpolymere; derartige Produkte sind unter der Bezeichnung Orevac® erhältlich (Atofina).

Ethylen-Butylacrylat-Copolymere; derartige Produkte sind unter der Bezeichnung Lotryl® erhältlich (Atofina).

Ethylen-Ethylacrylat-Copolymere; derartige Produkte sind unter der Bezeichnung Lotryl® erhältlich (Atofina).

Ethylen-Methylacrylat-Copolymere; derartige Produkte sind ebenfalls unter der Bezeichnung Lotryl® erhältlich (Atofina).

Ethylen-Glycidylmethacrylat-Copolymere; derartige Produkte sind unter der Bezeichnung Lotader® erhältlich (Atofina).

Ethylen-Methylacrylat-Glycidylmethacrylat-Terpolymere; derartige Produkte sind unter der Bezeichnung Lotader® erhältlich (Atofina).

Ethylen-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Terpolymere modifiziert mit Maleinsäureanhydrid; derartige Produkte sind unter der Bezeichnung Lotader® erhältlich (Atofina).

Ethylen-Acrylat-Maleinsäureanhydrid-Terpolymere; derartige Produkte sind unter der Bezeichnung Lotader® erhältlich (Atofina).

Ethylen-Vinylacetat modifiziert mit Maleinsäureanhydrid; derartige Produkte sind unter der Bezeichnung Plexar® erhältlich (Equistar).

Die vorliegende Erfindung betrifft daher besonders bevorzugt einen Verbund enthaltend ein POM-Formteil und damit über eine Schicht aus haftvermittelndem Polymeren verbunden ein Polyolefin-Formteil, wobei das haftvermittelnde Polymere ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäureester und/oder ungesättigten Carbonsäureanhydriden gepfropften Ethylenhomopolymeren oder Ethylen-vinylestern, aus Ethylen-Vinylester-Copolymeren, insbesondere Ethylen-Vinylacetat, aus Ethylen-Acrylester--

Copolymeren, aus Ethylen-Glycidylmethacrylester-Copolymeren oder aus deren Gemischen.

Ganz besonders bevorzugt werden als haftvermittelnde Polymere Copolymere abgeleitet von Ethylen und Vinylacetat (E-VA) oder von Ethylen und Acrylestern, insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat oder Glycidylmethacrylat, eingesetzt, die gegebenenfalls zusätzlich mit Anhydriden ungesättigter Carbonsäuren, insbesondere mit Maleinsäureanhydrid, modifiziert sind.

Dabei sind haftvermittelnde Polymere mit einer höheren Schmelztemperatur (gemessen durch Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC)) bzw. Erweichungstemperatur nach Vicat (ISO 306), beispielsweise von mehr als 50°C, insbesondere mehr als 60°C, aufgrund ihrer Temperatur-Beständigkeit besonders bevorzugt.

Unter der Bezeichnung Verbundkörper sind im Rahmen dieser Beschreibung beliebige Verbunde zu verstehen, sofern diese zumindest die Kombination Polyacetal-Formkörper verbunden mit mindestens einem Polyolefin-Formkörper über eine Schicht aus den oben definierten haftvermittelnden Polymeren aufweisen. Bei den Formkörpern kann es sich um beliebige dreidimensionale Ausformungen handeln, wobei auch Folien oder Filme mit eingeschlossen sind.

Bevorzugt sind Verbundkörper, die mindestens drei Schichten aufweisen und mindestens eine Schichtenfolge in der Reihenfolge Polyacetal, haftvermittelnde Schicht und Polyolefin besitzen.

Weitere bevorzugte erfindungsgemäße Verbundkörper weisen fünf Schichten auf und besitzen eine Schichtenfolge in der Reihenfolge Polyacetal, haftvermittelnde Schicht, Polyolefin, haftvermittelnde Schicht und Polyacetal oder in der Reihenfolge Polyolefin, haftvermittelnde Schicht, Polyacetal, haftvermittelnde Schicht und Polyolefin.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundkörper kann auf unterschiedliche Arten erfolgen.

Als mögliche Herstellverfahren für solche Verbundkörper bieten sich z.B. das Mehrkomponentenspritzgußverfahren oder das Mehrschichtextrusions-verfahren an.

Auch ein Umblasen von vorgefertigten POM-Bauteilen mit Polyolefinen im Extrusionsblasen ist hier als Möglichkeit gegeben.

In einer Ausführungsform wird zuerst ein Formteil aus Polyacetal geformt, auf das anschließend eine Schicht des speziellen haftvermittelnden Polymeren aufgebracht wird, beispielsweise im Spritzgießverfahren oder im Extrusionsverfahren. Auf diese Kombination wird anschließend ein Formteil aus Polyolefin angeformt, beispielsweise im Spritzgießverfahren oder im Extrusionsverfahren.

In einer weiteren Ausführungsform wird zuerst ein Formteil aus Polyolefin geformt, auf das anschließend eine Schicht des speziellen haftvermittelnden Polymeren aufgebracht wird, beispielsweise im Spritzgießverfahren oder im Extrusionsverfahren. Auf diese Kombination wird anschließend ein Formteil aus Polyacetal angeformt, beispielsweise im Spritzgießverfahren oder im Extrusionsverfahren.

Der erfindungsgemäße Verbundkörper wird dabei also entweder durch ein Polyacetal-Formteil gebildet, das teilweise oder vollständig mit dem speziellen haftvermittelnden Polymeren und dem Polyolefin beschichtet wurde oder an das ein oder mehrere Formteile aus Polyolefin durch Verwendung des speziellen haftvermittelnden Polymeren angeformt wurden, oder der erfindungsgemäße Verbundkörper wird durch ein Polyolefin-Formteil gebildet, das teilweise oder vollständig mit dem speziellen haftvermittelnden Polymeren und dem Polyacetal beschichtet wurde oder an das ein oder mehrere Formteile aus Polyacetal durch Verwendung des speziellen haftvermittelnden Polymeren angeformt wurden.

Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung des oben definierten Verbundkörpers umfassend die Massnahmen:

- a) Herstellung eines Polyacetal-Formteils aus einer Polyacetal enthaltenden Formmasse in an sich bekannter Weise,
- b) Aufbringen einer haftvermittelnden Schicht enthaltend mindestens eines der oben definierten Polymeren auf mindestens eine Oberfläche des Polyacetal-Formteils in an sich bekannter Weise, und
- c) Aufbringen einer Polyolefin enthaltenden Formmasse auf die nach Schritt b) hergestellte haftvermittelnde Schicht, so dass ein Verbund von Polyacetal-Formteil und Polyolefin-Formteil entsteht.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des oben definierten Verbundkörpers umfassend die Massnahmen:

- a) Herstellung eines Polyolefin-Formteils aus einer Polyolefin enthaltenden Formmasse in an sich bekannter Weise,
- b) Aufbringen einer haftvermittelnden Schicht enthaltend mindestens eines der oben definierten Polymeren auf mindestens eine Oberfläche des Polyolefin-Formteils in an sich bekannter Weise, und
- c) Aufbringen einer Polyacetal enthaltenden Formmasse auf die nach Schritt b) hergestellte haftvermittelnde Schicht, so dass ein Verbund von Polyacetal-Formteil und Polyolefin-Formteil entsteht.

Die Herstellung des Verbundkörpers erfolgt nach allgemein bekannten Methoden und Verfahren.

Als besonders wirtschaftlich und vorteilhaft haben sich das Mehrkomponentenspritzgußverfahren (Einlegeverfahren oder Umsetzverfahren) oder das Mehrschichtextrusionsverfahren herausgestellt.

Bei der Herstellung der Verbunde hat sich herausgestellt, dass die im Einzelfall für eine gegebene Kombination zu erzielende Haftung auch von der Reihenfolge der

Verbindungsschritte abhängen kann. Spritzt man beispielsweise eine Polyacetal-Formmasse auf eine Kombination Polyolefin-Formkörper / Haftvermittlerschicht, so sind damit aufgrund des Anschmelzens des Haftvermittlers häufig höhere Haftfestigkeiten zum Polyacetal zu erzielen, als beim Spritzen des Haftvermittlers auf das Polyacetal und anschließendem Aufspritzen des Polyolefins auf den Haftvermittler. Die Zusammensetzung des Haftvermittlers und die Reihenfolge der Verbindungsschritte sind daher so zu wählen, dass sowohl zum Polyolefin als auch zum Polyacetal eine Haftung von mindestens $0,2 \text{ N/mm}^2$ nach dem nachstehend beschriebenen Messverfahren erzielt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Verbundkörper können in unterschiedlichsten technischen Gebieten zum Einsatz kommen.

Beispiele dafür sind die Verwendung als Bauteile von Fahrzeugen, insbesondere als Bauteile, die mit Kraftstoffen in Berührung kommen.

Neben dem Einsatz im Automobil-, Schiffs- und Flugzeugbau lassen sich die erfindungsgemäßen Verbundkörper aber auch in kraftstoff- oder chemikalienverarbeitenden Industrien oder im Kraftstoffhandel, wie in Tankstellen, Raffinerien oder in Chemieanlagen einsetzen.

Beispiele für Bauteile, in denen die erfindungsgemäßen Verbunde eingesetzt werden können sind Kraftstoff-Fördereinheiten, Ventile, Tanks oder Einfüllstutzen.

Bevorzugt verwendet man die erfindungsgemäßen Verbundkörper für POM-Ventile, die mit Kraftstoffen in Berührung kommen, wie für Roll-Over Ventile, für Ventile im und auf dem Tank, sowie für Förderventile; oder als gespritzte, geblasene und tiefgezogene Kraftstofftanks (PE/Haftvermittler/POM), sowie als Multilayer-Kraftstoffleitungsanbindungen, oder als Einfüllstutzen, insbesondere in der Form POM umspritzt mit PE, bzw. POM Einfüllstutzen/PE-Ring angespritzt zum anschließenden Verbinden über Heizelementschweißen mit dem blasgeformten Multilayer PE-HD Einfüllrohr.

Bevorzugt verwendet man die erfindungsgemäßen Verbundkörper als Ventile, insbesondere im POM/PE Verbund, wie Kugelabsperrventile aus POM/PE Verbund (POM Absperrventil und PE-Gehäuse, das an eine Rohrleitung geschweißt werden kann).

Weitere bevorzugte Einsatzgebiete für die erfindungsgemäßen Verbundkörper sind die Anwendung als Schnappverbindungen, Getriebeteile, Umlenkrollen, Zahnräder, Verstellhebel, Rohre, sowie als Verpackungen.

Bevorzugte Einsatzgebiete sind Rohre, beispielsweise für Rohrleitungen für den Temperaturbereich bis 100 °C aus POM/PE Verbund mit POM Innenwand (Innenwand POM / Haftvermittler / Außenwand PE-HD), für Rohrleitungen oder Chemieanlagen, sowie Verpackungen, wie Kanister oder Flaschen mit guter Chemikalienbeständigkeit (Innenwand PE umschlossen von Haftvermittler/POM).

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Verbundkörper für diese Zwecke.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Die Haftfestigkeit zwischen der Polyacetal- Komponente und den speziellen Haftvermittlern bzw. zwischen der Polyethylen-Komponente und den speziellen Haftvermittlern, d.h. an Verbunden aus zwei Materialien, wurde mit dem nachstehend beschriebenen Messverfahren ermittelt.

Für die Spritzgießversuche wurde eine Dreikomponenten-Spritzgußmaschine mit einer Schließkraft von 2000 kN verwendet (Typ FM 175/200, Hersteller Klöckner Ferromatik, Malterdingen, BRD). Von den vorhandenen drei Schnecken wurde ein Aggregat mit einem Durchmesser von 45 mm eingesetzt. In einer halbseitig verschlossenen Kavität wurden zunächst halbe ISO-Zugstäbe aus Polyacetal oder Polyethylen oder dem entsprechenden Haftvermittler unter den in den Tabellen unter Material angegebenen Bedingungen für die Masse-Temperatur T_m und die Werkzeug-Temperatur T_w vorgespitzt.

Die vorgespritzten halben Polyacetal-Zugstäbe wurden später für die Einlegeversuche zunächst in einem Ofen auf 155°C vorgewärmt und sofort heiß in die vollständig offene Kavität eingelegt und dann der Haftvermittler aufgespritzt.

Die hierbei verwendeten Parameter Massetemperaturen (T_m), Werkzeugtemperaturen (T_w), Nachdrücke (Pa), Nachdruckzeiten (tpa) und Einspritzgeschwindigkeiten (v_e) für die Komponente 2 (Haftvermittler) sind jeweils in den nachstehenden Tabellen angegeben.

Mit den halben Stäben aus Polyethylen wurde genauso verfahren, jedoch betrug hier die Vorwärm-Temperatur (Einlege-Temperatur) nur 90°C.

Die Versuche mit den Haftvermittlern als erste Komponente wurden genauso durchgeführt, jedoch wurden diese halben Stäbe nicht vorgewärmt, sondern mit Raumtemperatur in das bei 60°C temperierte Werkzeug eingelegt. Dann wurden Polyacetal oder Polyethylen mit den angegebenen Massetemperaturen auf die Haftvermittler gespritzt.

Sämtliche Haftvermittler wurden direkt vor der Verarbeitung getrocknet um so den Abbau durch Feuchtigkeit zu reduzieren.

Bei ausreichender Haftung entstand nach dem beschriebenen Verfahren ein vollständiger Zugstab mit einer Verbundnaht zwischen den beiden Schulterhälften aus Polyacetal oder Polyethylen und dem speziellen Haftvermittler.

Diese Prüfstäbe wurden auf einer Zugprüfmaschine Typ 1455 (Fa. Zwick, Ulm, BRD) im Zugversuch bei 23°C (ISO 527) mit einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min geprüft.

Für jeden Versuch wurden zehn Verbund-Zugstäbe gespritzt und geprüft. Aus dem Ergebnis des Zugversuches (Spannung bei Dehnung) wurde die Zugfestigkeit bis zum Bruch der Stäbe an der Verbundnaht (Haftfestigkeit) und die dazugehörige Bruchdehnung bestimmt. Die für die zehn Prüfkörper erhaltenen Werte wurden

gemittelt und die dazugehörige Standardabweichung berechnet. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen angegeben.

In den Beispielen wurden folgende haftvermittelnden Polymere untersucht:

Haftvermittler 1 (HV1): Terpolymer auf der Basis von Ethylen-Vinylacetat und Malein-säureanhydrid (Orevac® 9318 (Atofina), Schmelztemperatur 85°C)

Haftvermittler 2 (HV2): Copolymer auf der Basis von Ethylen-Butylacrylat (Lotryl® 28 BA 175 (Atofina), Schmelztemperatur 80°C)

Haftvermittler 3 (HV3): Copolymer auf der Basis von Ethylen-Methylacrylat (Lotryl® 20 MA 08 (Atofina), Schmelztemperatur 80°C)

Haftvermittler 4 (HV4): Copolymer auf der Basis von Ethylen-Glycidylmethacrylat (Lotader® 8840 (Atofina), Schmelztemperatur 109°C)

Haftvermittler 5 (HV5): Terpolymer auf der Basis von Ethylen, Methylacrylat und Glycidylmethacrylat (Lotader® 8900 (Atofina), Schmelztemperatur 65-73°C)

Haftvermittler 6 (HV6): Terpolymer auf der Basis von Ethylen, Butylacrylat und Maleinsäureanhydrid (Lotader® 3410 (Atofina), Schmelztemperatur 95°C)

Haftvermittler 7 (HV7): Copolymer auf der Basis von Ethylen-Vinylacetat modifiziert mit Maleinsäureanhydrid (Plexar® PX 107 (Equistar), Vicat-Temperatur 90°C)

Haftvermittler 8 (HV8): Copolymer auf der Basis von Ethylen-Vinylacetat modifiziert mit Maleinsäureanhydrid (Plexar® PX 108 (Equistar), Vicat-Temperatur 90°C)

Haftvermittler 9 (HV9): Copolymer auf der Basis von Ethylen-Vinylacetat modifiziert mit Maleinsäureanhydrid (Plexar® PX 114 (Equistar), Vicat-Temperatur 81°C)

Haftvermittler 10 (HV10): Copolymer auf der Basis von Ethylen-Vinylacetat modifiziert mit Maleinsäureanhydrid (Plexar® PX 1164 (Equistar), Vicat-Temperatur 58°C)

Haftvermittler 11 (HV11): Copolymer auf der Basis von Ethylen-Vinylacetat (Levapren® KA 8479 (Bayer))

Für die Zwei-Komponentenspritzgießversuche wurde ein HDPE-Polyethylen (Hostalen® GM 7745) verwendet, das sich für den Einsatz in Kraftstofftanks eignet.

Für die Zwei-Komponentenspritzgießversuche wurde ein handelsübliches Polyacetal-Copolymer aus Trioxan und etwa 2 Gew.% Ethylenoxid mit einem Schmelzeindex MVR 190/2.16 (gemäss ISO 1133) von 8 cm³/10min (Hostaform® C 9021) verwendet.

Die Durchführung der einzelnen Versuche und die Ermittlung der mechanischen Daten der erhaltenen Zweikomponenten-Verbundkörper sind in den folgenden Tabellen dargestellt.

Tabelle 1

Versuche mit Polyethylen („PE“) als erster Komponente und Haftvermittler als aufgespritzter Komponente

Versuch Nr.	1. Komp.	T _m , T _w 1. K. (°C)	2. Komp.	T _m , T _w zweite Komp. (°C)	p _a , t _{pa} zweite Komp. (bar), (sec)	V _a zweite Komp. (%)	Haftfestigkeit (N/mm ²)	Bruchdehnung (%)
1	PE	200, 60	HV 11	200, 40	50, 30	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
2	PE	200, 60	HV 11	220, 40	50, 30	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
3	PE	200, 60	HV 1	200, 40	45, 15	50	3,8	10,8
4	PE	200, 60	HV 1	220, 40	45, 15	50	4,0	12,6

5	PE	200, 60	HV 1	240, 40	45, 15	50	4,1	16,0
6	PE	200, 60	HV 2	200, 40	35, 35	50	1,7	9,7
7	PE	200, 60	HV 2	220, 40	35, 35	50	1,9	14,0
8	PE	200, 60	HV 2	240, 40	35, 35	50	1,8	14,2
9	PE	200, 60	HV 3	200, 40	35, 35	50	2,8	9,6
10	PE	200, 60	HV 3	220, 40	35, 35	50	2,8	9,6
11	PE	200, 60	HV 3	240, 40	35, 35	50	2,8	10,3
12	PE	200, 60	HV 4	200, 40	45, 15	50	4,9	3,6
13	PE	200, 60	HV 4	220, 40	45, 15	50	4,9	4,0
14	PE	200, 60	HV 4	240, 40	45, 15	50	5,3	5,0
15	PE	200, 60	HV 6	200, 40	45, 15	50	3,2	11,6
16	PE	200, 60	HV 6	220, 40	45, 15	50	3,4	13,5
17	PE	200, 60	HV 6	240, 40	45, 15	50	3,4	18,6
18	PE	200, 60	HV 5	200, 40	45, 25	50	1,7	14,4
19	PE	200, 60	HV 5	220, 40	45, 30	50	1,4	11,9
20	PE	200, 60	HV 5	240, 40	45, 30	50	1,6	14,2
21	PE	200, 60	HV 9	200, 40	40, 15	50	5,7	6,0
22	PE	200, 60	HV 9	220, 40	40, 15	50	3,7	6,1
23	PE	200, 60	HV 9	240, 40	40, 15	50	5,4	6,0

Tabelle 2

Versuche mit Polyacetal („POM“) als erster Komponente und Haftvermittler als aufgespritzter Komponente

Versuch Nr.	1. Komp.	T _m , T _w 1. K. (°C)	Zweite Komp.	T _m , T _w Zweite Komp. (°C)	p _a , tpa zweite Komp. (bar), (sec)	V _a zweite Komp. (%)	Haftfestigkeit (N/mm ²)	Bruchdehnung (%)
24	POM	200, 80	HV 11	200, 40	50, 30	50	0,5	41,7
25	POM	200, 80	HV 11	220, 40	50, 30	50	0,5	85,0
26	POM	200, 80	HV 1	200, 40	45, 15	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
27	POM	200, 80	HV 1	220, 40	45, 15	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
28	POM	200, 80	HV 1	240, 40	45, 15	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
29	POM	200, 80	HV 2	200, 40	35, 35	50	0,3	0,9
30	POM	200, 80	HV 2	220, 40	35, 35	50	0,9	2,8
31	POM	200, 80	HV 2	240, 40	35, 35	50	0,5	1,6
32	POM	200, 80	HV 3	200, 40	35, 35	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
33	POM	200, 80	HV 3	220, 40	35, 35	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
34	POM	200, 80	HV 3	240, 40	35, 35	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
35	POM	200, 80	HV 4	200, 40	45, 15	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
36	POM	200, 80	HV 4	220, 40	45, 15	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
37	POM	200, 80	HV 4	240, 40	45, 15	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
38	POM	200, 80	HV 6	200, 40	45, 15	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
39	POM	200, 80	HV 6	220, 40	45, 15	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
40	POM	200, 80	HV 6	240, 40	45, 15	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
41	POM	200, 80	HV 5	200, 40	45, 25	50	0,3	1,5
42	POM	200, 80	HV 5	220, 40	45, 30	50	0,4	1,9
43	POM	200, 80	HV 5	240, 40	45, 30	50	0,4	2,2
44	POM	200, 80	HV 9	200, 40	40, 15	50	2,9	1,1
45	POM	200, 80	HV 9	220, 40	40, 15	50	2,5	0,9
46	POM	200, 80	HV 9	240, 40	40, 15	50	1,9	0,7
Versuch Nr.	1. Komp.	T _m , T _w 1. K. (°C)	Zweite Komp.	T _m , T _w Zweite Komp. (°C)	p _a , tpa zweite Komp. (bar), (sec)	V _a zweite Komp. (%)	Haftfestigkeit (N/mm ²)	Bruchdehnung (%)
47	POM	200, 80	HV 8	200, 40	40, 15	50	1,8	0,4

48	POM	200, 80	HV 8	220, 40	40, 15	50	2,1	0,5
49	POM	200, 80	HV 8	240, 40	40, 15	50	1,6	0,4
50	POM	200, 80	HV 7	200, 40	40, 15	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
51	POM	200, 80	HV 7	220, 40	40, 15	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
52	POM	200, 80	HV 7	240, 40	40, 15	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
53	POM	200, 80	HV 10	200, 40	40, 15	50	1,2	1,4
54	POM	200, 80	HV 10	220, 40	40, 15	50	1,8	2,3
55	POM	200, 80	HV 10	240, 40	40, 15	50	2,0	2,7

Tabelle 3

Versuche mit Haftvermittler als erster Komponente und Polyacetal („POM“) oder Polyethylen („PE“) als aufgespritzter Komponente

Versuch Nr.	1. Komp.	T _m , T _w 1. K. (°C)	2. Komp.	T _m , T _w zweite Komp. (°C)	p _a , tpa zweite Komp. (bar), (sec)	V _a zweite Komp. (%)	Haftfestigkeit (N/mm ²)	Bruchdehnung (%)
56	HV 1	200, 40	PE	250, 60	50-70, 30	50	6,5	144,0
57	HV 2	200, 40	PE	250, 60	50-70, 30	50	1,9	36,7
58	HV 3	200, 40	PE	250, 60	50-70, 30	50	5,0	100,3
59	HV 4	200, 40	PE	250, 60	50-70, 30	50	8,3	67,9
60	HV 6	200, 40	PE	250, 60	50-70, 30	50	4,7	64,2
61	HV 5	200, 40	PE	250, 60	50-70, 30	50	2,6	49,1
62	HV 9	200, 40	PE	250, 60	50-70, 30	50	8,9	72,2
63	HV 1	200, 40	POM	250, 60	50-70, 30	50	3,4	7,4
64	HV 2	200, 40	POM	250, 60	50-70, 30	50	2,2	64,5
65	HV 3	200, 40	POM	250, 60	50-70, 30	50	2,7	9,6
66	HV 4	200, 40	POM	250, 60	50-70, 30	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion
67	HV 6	200, 40	POM	250, 60	50-70, 30	50	1,5	2,6
68	HV 5	200, 40	POM	250, 60	50-70, 30	50	1,3	11,2
69	HV 9	200, 40	POM	250, 60	50-70, 30	50	keine Adhäsion	keine Adhäsion

Aufgrund der in den Tabellen aufgeführten Ergebnisse der Haft-Versuche ließen sich unter anderem folgende Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbundkörper durch Mehrkomponentenspritzguss realisieren.

Tabelle 4

Beispiel Nr.	Erste Komponente	Zweite Komponente (Haftvermittler)	Dritte Komponente
1	PE	HV 1	POM
2	PE	HV 2	POM
3	PE	HV 3	POM
4	PE	HV 6	POM
5	PE	HV 5	POM
6	POM	HV 2	PE
7	POM	HV 5	PE
8	POM	HV 9	PE
9	POM	HV 8	PE
10	POM	HV 10	PE

Patentansprüche:

1. Verbundkörper umfassend mindestens ein Polyacetal-Formteil und mindestens ein Polyolefin-Formteil, die an mindestens einer ihrer Oberflächen mit einer haftvermittelnden Schicht verbunden sind, die im wesentlichen aus einem Copolymeren oder einem Gemisch davon besteht, das sich ableitet von mindestens einem alpha-Olefin und mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder mindestens einem ethylenisch ungesättigten Carbonsäurederivat, wobei das molare Verhältnis von alpha-Olefin zu ethylenisch ungesättigter Carbonsäure und/oder zu ethylenisch ungesättigtem Carbonsäurederivat so gewählt wird, dass sich Verbunde mit einer Haftfestigkeit (gemessen im Zugversuch bei 23°C) von mindestens 0,2 N/mm² ausbilden.
2. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich Verbunde mit einer Haftfestigkeit (gemessen im Zugversuch bei 23°C) von mindestens 0,5 N/mm² ausbilden.
3. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyacetal-Formteil ein Formteil enthaltend Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisat, insbesondere ein Formteil enthaltend ein Copolymerisat enthaltend wiederkehrende Polyoxymethylen- und Polyoxyethylen- und/oder Polyoxybutyleneinheiten ist.
4. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyolefin-Formteil ein Formteil enthaltend Polyethylen ist.
5. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Haftvermittler Copolymere abgeleitet von einem alpha-Olefin, insbesondere Ethylen, sowie von mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder mindestens einem ethylenisch ungesättigten Carbonsäurederivat eingesetzt werden.

6. Verbundkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das alpha-Olefin Ethylen ist, das mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäure-anhydrid oder deren Kombinationen copolymerisiert ist.
7. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Haftvermittler Ethylen-Vinylester-Copolymere, insbesondere Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, eingesetzt werden.
8. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, als Haftvermittler ein Copolymer abgeleitet von mindestens einem alpha-Olefin und mindestens einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder mindestens einem ethylenisch ungesättigten Carbonsäurederivat, das mit mindestens einer weiteren ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und/oder mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Carbonsäurederivat modifiziert ist, eingesetzt wird.
9. Verbundkörper nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Haftvermittler ein Ethylen-Vinylester-Copolymeres eingesetzt wird, das mit Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid oder deren Kombinationen copolymerisiert bzw. modifiziert ist, insbesondere ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres, das mit Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureester copolymerisiert bzw. modifiziert ist.
10. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Verbund ein POM-Formteil und damit über eine Schicht aus haftvermittelndem Polymeren verbunden ein Polyolefin-Formteil enthält, wobei das haftvermittelnde Polymere ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus mit ethylenisch ungesättigten Carbonsäureester und/oder ungesättigten Carbonsäureanhydriden modifizierten Ethylenhomo-polymeren oder Ethylen-Vinylester-Copolymeren, insbesondere Ethylen-Vinylacetat, aus Ethylen-Acrylester-Copolymeren, aus Ethylen-Methacrylester-Copolymeren oder aus deren Gemischen.

11. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Haftvermittler Copolymere eingesetzt werden, die abgeleitet sind von Ethylen und Vinylacetat (E-VA) oder von Ethylen und Acrylesteren, insbesondere Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat oder Butylacrylat, und die gegebenenfalls zusätzlich mit Anhydriden ungesättigter Carbonsäuren, insbesondere mit Maleinsäureanhydrid, copolymerisiert bzw. modifiziert sind.
12. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Haftvermittler ein Copolymer eingesetzt wird aus der Gruppe bestehend aus Ethylen-Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer, Ethylen-Butylacrylat-Copolymer, Ethylen-Ethylacrylat-Copolymer, Ethylen-Methylacrylat-Copolymer, Ethylen-Glycidylmethacrylat-Copolymer, Ethylen-Methylacrylat-Glycidylmethacrylat-Terpolymer, Ethylen-Ethylacrylat-Glycidylmethacrylat-Terpolymer, Ethylen-Butylacrylat-Glycidylmethacrylat-Terpolymer, Ethylen-Methylacrylat-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer, Ethylen-Ethylacrylat-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer, Ethylen-Butylacrylat-Maleinsäureanhydrid-Terpolymer und Ethylen-Vinylacetat modifiziert mit Maleinsäureanhydrid.
13. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass haftvermittelnde Copolymere mit einer Schmelztemperatur oder einer Erweichungstemperatur nach Vicat von mehr als 50°C eingesetzt werden.
14. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieser mindestens drei Schichten aufweist und mindestens eine Schichtenfolge in der Reihenfolge Polyacetal, haftvermittelnde Schicht und Polyolefin besitzt.
15. Verbundkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieser fünf Schichten aufweist und eine Schichtenfolge in der Reihenfolge Polyacetal, haftvermittelnde Schicht, Polyolefin, haftvermittelnde Schicht und Polyacetal oder in der Reihenfolge Polyolefin, haftvermittelnde Schicht, Polyacetal, haftvermittelnde Schicht und Polyolefin besitzt.

16. Verfahren zur Herstellung des Verbundkörpers nach Anspruch 1 umfassend die Massnahmen:

- a) Herstellung eines Polyacetal-Formteils aus einer Polyacetal enthaltenden Formmasse in an sich bekannter Weise,
- b) Aufbringen einer haftvermittelnden Schicht enthaltend mindestens eines der Polymeren nach Anspruch 1 auf mindestens eine Oberfläche des Polyacetal-Formteils in an sich bekannter Weise, und
- c) Aufbringen einer Polyolefin enthaltenden Formmasse auf die nach Schritt b) hergestellte haftvermittelnde Schicht, so dass ein Verbund von Polyacetal-Formteil und Polyolefin-Formteil entsteht.

17. Verfahren zur Herstellung des Verbundkörpers nach Anspruch 1 umfassend die Massnahmen:

- a) Herstellung eines Polyolefin-Formteils aus einer Polyolefin enthaltenden Formmasse in an sich bekannter Weise,
- b) Aufbringen einer haftvermittelnden Schicht enthaltend mindestens eines der Polymeren nach Anspruch 1 auf mindestens eine Oberfläche des Polyolefin-Formteils in an sich bekannter Weise, und
- c) Aufbringen einer Polyacetal enthaltenden Formmasse auf die nach Schritt b) hergestellte haftvermittelnde Schicht, so dass ein Verbund von Polyacetal-Formteil und Polyolefin-Formteil entsteht.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung des Polyolefin-Formteils und des Polyacetal-Formteils durch Spritzgießverfahren und/oder durch Extrusionsverfahren erfolgt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen der haftvermittelnden Schicht durch Spritzgieß-verfahren und/oder durch Extrusionsverfahren erfolgt.

20. Verwendung der Verbundkörper nach Anspruch 1 zur Herstellung von Bauteilen die mit Kraftstoffen in Berührung kommen, insbesondere zur Herstellung von Kraftstoff-Fördereinheiten, Ventilen, Tanks oder Einfüllstutzen.
21. Verwendung der Verbundkörper nach Anspruch 1 zur Herstellung von Schnappverbindungen, Getriebeteilen, Umlenkrollen, Zahnrädern, Verstellhebeln, Rohren oder Verpackungsmaterialien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP 03/12210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B32B7/12 B32B27/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30 July 1999 (1999-07-30) & JP 11 091040 A (POLYPLASTICS CO), 6 April 1999 (1999-04-06) abstract paragraphs '0017!-'0019! paragraph '0033! paragraphs '0035!-'0039! ---	1-8, 10, 11, 14, 16-19, 21
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 January 1998 (1998-01-30) & JP 09 248851 A (POLYPLASTICS CO), 22 September 1997 (1997-09-22) abstract paragraphs '0015!, '0016! --- -/--	1-6, 14, 16-19

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 February 2004

Date of mailing of the international search report

15/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stabel, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No

PCT/EP 03/12210

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98 29245 A (WHITE JERRY E ;BALES STEPHEN E (US); BENSASON SELIM (US); BROWN CH) 9 July 1998 (1998-07-09) claims 1,4,18,21 -----	1-21
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198031 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1980-54142C XP002271550 & JP 55 079233 A (TOPPAN PRINTING CO LTD), 14 June 1980 (1980-06-14) abstract -----	1-4, 14-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No

PCT/EP 03/12210

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 11091040	A	06-04-1999	NONE	
JP 09248851	A	22-09-1997	CN 1168314 A	24-12-1997
WO 9829245	A	09-07-1998	BR 9713804 A	25-01-2000
			CA 2276009 A1	09-07-1998
			CN 1245457 A	23-02-2000
			EP 0949996 A2	20-10-1999
			JP 2001522320 T	13-11-2001
			WO 9829245 A2	09-07-1998
JP 55079233	A	14-06-1980	JP 1439652 C	19-05-1988
			JP 60037790 B	28-08-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen

PCT/EP 03/12210

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B32B7/12 B32B27/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 09, 30. Juli 1999 (1999-07-30) & JP 11 091040 A (POLYPLASTICS CO), 6. April 1999 (1999-04-06) Zusammenfassung Absätze '0017!-'0019! Absatz '0033! Absätze '0035!-'0039! ---	1-8, 10, 11, 14, 16-19, 21
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30. Januar 1998 (1998-01-30) & JP 09 248851 A (POLYPLASTICS CO), 22. September 1997 (1997-09-22) Zusammenfassung Absätze '0015!, '0016! ---	1-6, 14, 16-19
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Februar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/03/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Stabel, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 98 29245 A (WHITE JERRY E ;BALES STEPHEN E (US); BENSASON SELIM (US); BROWN CH) 9. Juli 1998 (1998-07-09) Ansprüche 1,4,18,21 -----	1-21
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198031 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1980-54142C XP002271550 & JP 55 079233 A (TOPPAN PRINTING CO LTD), 14. Juni 1980 (1980-06-14) Zusammenfassung -----	1-4, 14-21

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/12210

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 11091040	A	06-04-1999	KEINE		
JP 09248851	A	22-09-1997	CN	1168314 A	24-12-1997
WO 9829245	A	09-07-1998	BR	9713804 A	25-01-2000
			CA	2276009 A1	09-07-1998
			CN	1245457 A	23-02-2000
			EP	0949996 A2	20-10-1999
			JP	2001522320 T	13-11-2001
			WO	9829245 A2	09-07-1998
JP 55079233	A	14-06-1980	JP	1439652 C	19-05-1988
			JP	60037790 B	28-08-1985